

Docket No.: 43888-294

PATENT

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

In re Application of	:	Customer Number: 20277
	:	
Hideyasu TAKATSUJI, et al.	:	Confirmation Number:
	:	
Serial No.:	:	Group Art Unit:
	:	
Filed: February 05, 2004	:	Examiner:
	:	
For: LITHIUM ION SECONDARY BATTERY	:	

**CLAIM OF PRIORITY AND
TRANSMITTAL OF CERTIFIED PRIORITY DOCUMENT**

Mail Stop CPD
Commissioner for Patents
P.O. Box 1450
Alexandria, VA 22313-1450

Sir:

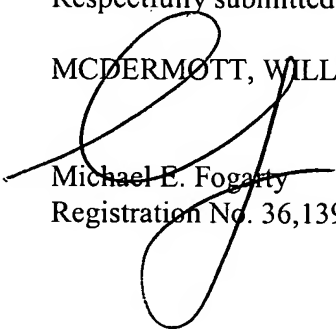
In accordance with the provisions of 35 U.S.C. 119, Applicants hereby claim the priority of:

Japanese Patent Application No. JP2003-033374, filed February 12, 2003

cited in the Declaration of the present application. A certified copy is submitted herewith.

Respectfully submitted,

MCDERMOTT, WILL & EMERY


Michael E. Fogarty
Registration No. 36,139

600 13th Street, N.W.
Washington, DC 20005-3096
(202) 756-8000 MEF:mcw
Facsimile: (202) 756-8087
Date: February 5, 2004

日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

43888-294

H. TAKATSUJI
et al.

February 5, 2004.

McDermott, Will & Emery

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日
Date of Application: 2003年 2月12日

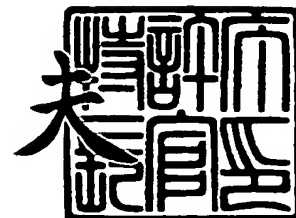
出願番号
Application Number: 特願2003-033374
[ST. 10/C]: [JP2003-033374]

出願人
Applicant(s): 松下電器産業株式会社

2003年11月 4日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今井康夫



出証番号 出証特2003-3091101

【書類名】 特許願

【整理番号】 2205040233

【提出日】 平成15年 2月12日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 H01M 4/58

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府守口市松下町 1 番 1 号 松下電池工業株式会社内

【氏名】 高辻 秀保

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府守口市松下町 1 番 1 号 松下電池工業株式会社内

【氏名】 大河内 正也

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府守口市松下町 1 番 1 号 松下電池工業株式会社内

【氏名】 喜多 洋介

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府守口市松下町 1 番 1 号 松下電池工業株式会社内

【氏名】 田中 亮一

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府守口市松下町 1 番 1 号 松下電池工業株式会社内

【氏名】 渡邊 庄一郎

【特許出願人】

【識別番号】 000005821

【氏名又は名称】 松下電器産業株式会社

【代理人】

【識別番号】 100097445

【弁理士】

【氏名又は名称】 岩橋 文雄

【選任した代理人】

【識別番号】 100103355

【弁理士】

【氏名又は名称】 坂口 智康

【選任した代理人】

【識別番号】 100109667

【弁理士】

【氏名又は名称】 内藤 浩樹

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 011305

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9809938

【書類名】 明細書

【発明の名称】 リチウムイオン二次電池

【特許請求の範囲】

【請求項1】 化学式 $\text{Li}_a(\text{Co}_{1-x-y}\text{Mg}_x\text{Al}_y)_b\text{M}_z\text{O}_c$ (MはNa, Kより選ばれる少なくとも1種、 $0 \leq a \leq 1.05$ 、 $0.005 \leq x \leq 0.15$ 、 $0.001 \leq y \leq 0.01$ 、 $0.0002 \leq z \leq 0.008$ 、 $0.85 \leq b \leq 1.1$ 、 $1.8 \leq c \leq 2.1$) で表されるリチウム含有複合酸化物からなる正極活物質と導電材と結着剤とを含む正極、負極および非水電解液からなるリチウムイオン二次電池。

【請求項2】 前記結着剤が、重量平均分子量150000以上350000以下のポリフッ化ビニリデンである請求項1記載のリチウムイオン二次電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、リチウムイオン二次電池に関し、特に改良された正極活物質からなる正極を持つリチウムイオン二次電池に関する。

【0002】

【従来の技術】

現在、リチウムイオン二次電池の正極活物質には、主にコバルト酸リチウム (LiCoO_2) 系のリチウム含有複合酸化物が用いられている。 LiCoO_2 は、容量、安全性などの諸特性において限界があるため、様々な目的でコバルト (Co) の一部を他の元素で置換することにより、特性の向上が図られている。

【0003】

例えば、 LiCoO_2 のCoの一部をマグネシウム (Mg) と置換することにより、サイクル特性を向上させることが提案されている。(例えば特許文献1参照)

また、 LiCoO_2 の一部をアルミニウム (Al)、クロム (Cr)、バナジウム (V)、マンガン (Mn)、鉄 (Fe) から選択される少なくとも一種と、Mg、カルシウム (Ca) から選択される少なくとも一種の両方で置換すること

により、高容量と過充電時の電池温度の上昇を抑制させることが提案されている。
。（例えば特許文献2参照）

また、原料の純度を高め、製造時に混入する不純物である鉄（Fe）、銅（Cu）、ナトリウム（Na）、シリコン（Si）、ニッケル（Ni）の濃度をそれぞれ0.03%、0.005%、0.1%、0.1%、0.15%以下にすることで、初期容量の低下を抑制させることが提案されている。（例えば特許文献3参照）

さらに、本発明者らは、高容量と短絡や過充電などの電池の異常時の安全性を高めるために、Coを少量のMgと微量のAlで置換する検討を進めていた。

【0004】

【特許文献1】

特開平6-168722号公報

【特許文献2】

特開2002-203553号公報

【特許文献3】

特開2000-123834号公報

【0005】

【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、Coを少量のMgと微量のAlで置換したLiCoO₂では、高温保存時にMgが溶出することにより保存特性が低下したり、多量のガスが発生するなどの問題があった。

【0006】

本発明者らは鋭意検討の結果、この問題が不純物中に含まれるさまざまな元素のほとんどには関係無いが、その中のナトリウム（Na）およびカリウム（K）の微小な量に強く関係することを付きとめた。ナトリウムおよびカリウムが結晶構造内に置換されると、結晶構造が安定化し、高温保存後のMgの溶出が抑制される。しかし、その量が過多の場合、ナトリウムやカリウムの酸化物が生成し、ガス発生の一因となる。

【0007】

使用する原材料の純度を高めることで、不純物の量を低減することが可能であるが、ナトリウムやカリウムの量には、上記理由で、好適値が存在し、不純物として残留する量では安定化しない。結果、特性が安定しないという課題があった。

【0008】

本発明は、上記従来の問題を解決するものであり、Coを少量のMgと微量のAlで置換したLiCoO₂において、高純度の原料を用い、不純物の量を極力低減し、ナトリウム、カリウム塩を別途定量添加することで、ナトリウムおよびカリウムの含量を好適にし、高温保存後の特性の低下とガス膨れを抑制したりリチウムイオン二次電池を提供することを目的とする。

【0009】

【課題を解決するための手段】

上記課題を解決するために本発明は、化学式 $Li_a (Co_{1-x-y}Mg_xAl_y)_b M_zO_c$ (MはNa, Kより選ばれる少なくとも1種、 $0 \leq a \leq 1.05$ 、 $0.05 \leq x \leq 0.15$ 、 $0.001 \leq y \leq 0.01$ 、 $0.0002 \leq z \leq 0.008$ 、 $0.85 \leq b \leq 1.1$ 、 $1.8 \leq c \leq 2.1$)で表されるリチウム含有複合酸化物からなる正極活物質と導電材と結着剤とを含む正極、負極および非水電解液からなるリチウムイオン二次電池とした。

【0010】

また前記結着剤は、重量平均分子量150000以上350000以下のポリフッ化ビニリデンであることが好ましい。

【0011】

本発明の二次電池は、1価カチオンのNa、Kを正極活物質の結晶構造内に取り込むことで結晶構造を安定化させ、高温保存時に起こるMgの電解液中への溶出を抑制し、保存特性の低下を抑制する作用がある。しかし、その添加量zは、0.0002を下回ると効果は得られず、また0.008を超えると保存時にガス発生が生じる。本発明では、主原料に高純度のものを用いることでNa、Kの添加量を制御することが可能になり、的確に上述の効果を得ることができる。

【0012】

【発明の実施の形態】

本発明では、化学式 $Li_a(Co_{1-x-y}Mg_xAl_y)_bM_zO_c$ (M は Na , K より選ばれる少なくとも 1 種、 $0 \leq a \leq 1.05$ 、 $0.005 \leq x \leq 0.15$ 、 $0.001 \leq y \leq 0.01$ 、 $0.0002 \leq z \leq 0.008$ 、 $0.85 \leq b \leq 1.1$ 、 $1.8 \leq c \leq 2.1$) で表されるリチウム含有複合酸化物からなる正極活物質を用いる。前記複合酸化物は、 Na , K を結晶構造内に取り込むことで、高温保存時の電解液中への Mg の溶出を抑制し、高温保存後の特性劣化を抑制する。

【0013】

マグネシウムの含有率 x が 0.005 未満の場合、複合酸化物の結晶構造の安定化が不十分となる。従って、充放電を繰り返すと、内部抵抗が増大し、サイクル特性が大きく劣化する。一方、含有率 x が 0.15 をこえると、保存後電池厚み変化が 1mm を超える。このことから Mg の含有率 x は、 $0.005 \leq x \leq 0.15$ を満たす必要がある。

【0014】

アルミニウムの含有率 y が 0.001 未満の場合、複合酸化物の結晶構造の安定化が不十分となる。従って、充放電を繰り返すと、内部抵抗が増大し、サイクル特性が大きく劣化する。一方、含有率 y が 0.01 より大きくなると、活物質の充放電容量が低下したり、活物質粒子のタップ密度が低下して極板容量が下がったりする。このことから、 Al の含有率 y は、 $0.001 \leq y \leq 0.01$ を満たす必要がある。

【0015】

ナトリウム、カリウムの含有率 z が 0.0002 未満の場合、複合酸化物の結晶構造の安定化が不十分となる。従って、高温で電池を保存すると Mg が電解液中に溶出し、容量が劣化する。一方、含有率 z が 0.008 をこえると、保存後電池厚み変化が 1mm を超える。このことから Na , K の含有率 z は、 $0.0002 \leq z \leq 0.008$ を満たす必要がある。

【0016】

前記正極活物質は、例えば、リチウム塩と、マグネシウム塩と、アルミニウム塩と、コバルト塩と、ナトリウム、カリウム塩を酸化雰囲気下で高温で焼成する

ことにより得ることができる。正極活物質を合成するための原料としては、以下のものを用いることができる。リチウム塩としては、高純度の公知の塩が使用可能であり、特に高純度の炭酸リチウムを用いるのが好ましい。マグネシウム塩としても、高純度の公知の塩が使用可能であり、特に高純度の硫酸マグネシウムを用いるのが好ましい。コバルト塩としても公知の塩が使用可能であり、特に硫酸コバルトを用いるのが好ましい。コバルト塩は、不純物としてあまりアルカリ金属を含まないので通常の工業レベルの純度で構わない。ナトリウム、カリウム塩としては、公知の塩が使用可能であり、特に炭酸塩を用いるのが好ましい。

【0017】

正極活物質を、従来公知の導電剤、結着剤、分散媒等と混合することにより、正極合剤を得ることができる。

【0018】

導電剤としては、カーボンブラック、黒鉛粉末、炭素繊維などが望ましい。

【0019】

また、結着剤には、熱可塑性樹脂、熱硬化性樹脂のいずれを用いてもよく、これらを組み合わせて用いることもできる。これらの中では、ポリフッ化ビニリデン (PVdF)、ポリテトラフルオロエチレン (PTFE) が好ましく、特に PVdF が好ましい。なかでも分子量 150000 以上の PVdF を用いた場合には、結着強度が向上し、極めて少量でも十分な極板強度が得られる。この場合、絶縁性の結着剤をさらに低減できることから、電極、ひいては電池の負荷特性が向上し、さらにサイクル特性が向上するという相乗効果が得られる。一方、PVdF の分子量が 350000 以上になると、負荷特性が低下し、サイクル特性が低下する傾向がある。

【0020】

分散媒には、水系分散媒や N-メチル-2-ピロリドンなどの有機分散媒を用いることができる。

【0021】

本発明で用いる非水電解質は、非水溶媒と、その溶媒に溶解するリチウム塩とから構成されている。非水溶媒としては、例えば、環状カーボネート類、鎖状カ

ーボネート類などの従来公知の電池用非水溶媒を使用し、各種公知の添加剤を添加するのも好ましい。

【0022】

非水溶媒に溶解するリチウム塩としては、公知のリチウム塩が使用可能であり LiBF_4 、 LiPF_6 それぞれ単独または組み合わせて用いるのが好ましい。特に LiPF_6 単独で用いるのが好ましい。非水電解質におけるリチウム塩の濃度は、特に限定されないが、 $0.2 \sim 2 \text{ mol/l}$ リットルであることが好ましく、 $0.5 \sim 1.5 \text{ mol/l}$ リットルであることが特に好ましい。

【0023】

本発明で用いる負極材料は、炭素材料が好ましい。

【0024】

この炭素材料としては、黒鉛の核粒子および前記核粒子表面の少なくとも一部を被覆する非晶質炭素からなる材料が特に好ましい。この材料を用いる場合、正極からマグネシウムが溶出した場合に、表面の非晶質炭素中にマグネシウムを取り込むことができるため、黒鉛の層間にマグネシウムが挿入されて負極の特性が劣化するのを防ぐことができる。このため、高温保存後の容量低下がさらに改善されるという効果が得られる。

【0025】

前記負極材料を、結着剤、分散媒等と混合することにより、負極合剤を得ることができる。結着剤や分散媒には、正極の作製で用いるものと同様のものを用いることができる。

【0026】

正極は、金属箔等からなる集電体上に、正極合剤を塗布し、圧延、乾燥することにより、得ることができる。また、負極は、金属箔等からなる集電体上に、負極合剤を塗布し、圧延、乾燥することにより、得ることができる。正極や負極がシート状の場合、合剤層は集電体の両面に設けることが好ましく、一方の面の合剤層が複数層から構成されていてもよい。合剤層の他に、活物質を含まない保護層、集電体上に設けられる下塗り層、合剤層間に設けられる中間層等を有していてもよい。

【0027】

【実施例】

以下、図面を参照しながら本発明を実施例に基づいて説明する。図1に、実施例で作製した角型リチウムイオン二次電池の構造を示す。

《実施例1》

(i) 正極活物質の調製

0.947mol/リットルの濃度の硫酸コバルトを含み、0.05mol/リットルの濃度で純度99.999%の硫酸マグネシウムを含み、0.003mol/リットルの濃度で純度99.999%の硫酸アルミニウムを含む水溶液をビュレットを用い、反応槽に連続供給し、活物質の前駆体を合成した。その結果、 $\text{Co}_{0.947}\text{Mg}_{0.05}\text{Al}_{0.003}(\text{OH})_2$ からなる水酸化物を得た。なお、材料の調整には、小数点以下4桁の精度を持つ電子天秤を用いた。この前駆体と純度99.999%炭酸リチウムと0.001mol/リットルの濃度の炭酸ナトリウムを、リチウムとコバルトとマグネシウムとアルミニウムとナトリウムのモル比が、1:0.947:0.05:0.003:0.001になるように混合し、混合物を600℃で10時間仮焼成し、粉碎した。次いで、粉碎された焼成物を900℃で再度10時間焼成し、粉碎、分級し、化学式 $\text{Li}_a(\text{Co}_{1-x-y}\text{Mg}_x\text{Al}_y)_b\text{M}_z\text{O}_c$ で表される正極活物質を得た。ここで、微量添加した元素と不純物として含まれる元素の総量を正確に知るためにICP発光分析法を用いて測定した。その結果、Mgは12500ppm、Alは840ppm、Naは240ppm、Kは5ppmだった。この分析値から中心遷移金属の総和が1になるようにCoの値を決定し、求めた化学式は、 $\text{LiCo}_{0.947}\text{Mg}_{0.05}\text{Al}_{0.003}\text{Na}_{0.001}\text{O}_2$ となる。

(ii) 正極の作製

得られた正極活物質100重量部に対し、導電剤としてアセチレンブラックを1.5重量部混合し、さらに結着剤として分子量300000のポリフッ化ビニリデン(PVdF)のN-メチル-2-ピロリドン溶液を樹脂分で2重量部加え、攪拌・混合し、ペースト状の正極合剤を得た。正極合剤は、厚さ15μmのアルミニウム箔の集電体の両面に塗布し、乾燥後、圧延を行い、所定寸法に裁断し

、正極とした。

(iii) 負極の作製

平均粒径 $20\ \mu\text{m}$ の鱗片状黒鉛 100 重量部に対し、増粘剤としてカルボキシメチルセルロース水溶液を樹脂分で 1 重量部混合し、さらに結着剤としてスチレンブタジエンゴムを 2 重量部加え、攪拌・混合し、ペースト状の負極合剤を得た。負極合剤は、厚さ $10\ \mu\text{m}$ の銅箔の集電体の両面に塗布し、乾燥後、圧延を行い、所定寸法に裁断し、負極とした。

(iv) 電池の組立

作製した正極と負極とを厚さ $20\ \mu\text{m}$ の微多孔性ポリエチレン製セパレータを介して扁平な渦巻状に巻回し、極板群 1 を構成した。正極と負極には、それぞれ正極リード 2 および負極リード 3 を溶接した。極板群 1 の上部にポリエチレン樹脂製絶縁リングを装着し、図 1 に示されるように、アルミニウム製電池ケース 4 内に収納した。図 1 には、絶縁リングは示されていない。正極リード 2 の他端は、アルミニウム製封口板 5 にスポット溶接した。負極リード 3 の他端は、封口板 5 の中央部にあるニッケル製負極端子 6 の下部にスポット溶接した。電池ケース 4 の開口端部と封口板 5 とをレーザー溶接し、所定量の非水電解質を注入口から注入した。最後に注入口をアルミニウム製の封栓 7 で塞ぎ、レーザーで封口板 5 に溶接した。

【0028】

非水電解質としては、エチレンカーボネートとエチルメチルカーボネートとジエチルカーボネートとの体積比 3 : 5 : 2 の混合溶媒に $0.9\ \text{mol/l}$ の濃度で LiPF_6 を溶解したものをを用いた。

【0029】

このようにして作製した電池を本発明の電池 1 A とした。

【0030】

《実施例 2》

前駆体として $\text{Co}0.992\text{Mg}0.005\text{Al}0.003(\text{OH})_2$ からなる水酸化物を合成し、この前駆体と炭酸リチウムと炭酸ナトリウムを、リチウムとコバルトとマグネシウムとアルミニウムとナトリウムとのモル比が、 $1 : 0.992 : 0.00$

5 : 0.003 : 0.001 になるように混合したこと以外、実施例 1 と同様の操作を行って、化学式 $\text{Li}(\text{Co}_{0.992}\text{Mg}_{0.005}\text{Al}_{0.003}\text{Na}_{0.001})\text{O}_2$ で表される正極活物質を得た。ここで、微量添加した元素と不純物として含まれる元素の総量を正確に知るために ICP 発光分析法を用いて測定した。その結果、Mg は 1240 ppm、Al は 838 ppm、Na は 240 ppm、K は 5 ppm だった。この分析値から中心遷移金属の総和が 1 になるように Co の値を決定し、求めた化学式は、 $\text{LiCo}_{0.992}\text{Mg}_{0.05}\text{Al}_{0.003}\text{Na}_{0.001}\text{O}_2$ となる。

【0031】

次いで、この正極活物質を用いたこと以外、実施例 1 と同様にして、本発明の電池 2A を作製した。

《実施例 3》

前駆体として $\text{Co}_{0.847}\text{Mg}_{0.15}\text{Al}_{0.003}(\text{OH})_2$ からなる水酸化物を合成し、この前駆体と炭酸リチウムと炭酸ナトリウムを、リチウムとコバルトとマグネシウムとアルミニウムとナトリウムとのモル比が、1 : 0.847 : 0.15 : 0.003 : 0.001 になるように混合したこと以外、実施例 1 と同様の操作を行って、化学式 $\text{Li}(\text{Co}_{0.847}\text{Mg}_{0.15}\text{Al}_{0.003}\text{Na}_{0.001})\text{O}_2$ で表される正極活物質を得た。ここで、微量添加した元素と不純物として含まれる元素の総量を正確に知るために ICP 発光分析法を用いて測定した。その結果、Mg は 37500 ppm、Al は 841 ppm、Na は 240 ppm、K は 5 ppm だった。この分析値から中心遷移金属の総和が 1 になるように Co の値を決定し、求めた化学式は、 $\text{LiCo}_{0.8471}\text{Mg}_{0.1499}\text{Al}_{0.003}\text{Na}_{0.001}\text{O}_2$ となる。

【0032】

次いで、この正極活物質を用いたこと以外、実施例 1 と同様にして、本発明の電池 3A を作製した。

《実施例 4》

前駆体として $\text{Co}_{0.9499}\text{Mg}_{0.05}\text{Al}_{0.0001}(\text{OH})_2$ からなる水酸化物を合成し、この前駆体と炭酸リチウムと炭酸ナトリウムを、リチウムとコバルトとマグネシウムとアルミニウムとナトリウムとのモル比が、1 : 0.9499 : 0.05 : 0.0001 : 0.001 になるように混合したこと以外、実施例 1 と同

様の操作を行って、化学式 $\text{Li}(\text{Co}_{0.9499}\text{Mg}_{0.05}\text{Al}_{0.0001}\text{Na}_{0.001})\text{O}_2$ で表される正極活物質を得た。ここで、微量添加した元素と不純物として含まれる元素の総量を正確に知るために ICP 発光分析法を用いて測定した。その結果、Mg は 12600 ppm、Al は 14 ppm、Na は 235 ppm、K は 5 ppm だった。この分析値から中心遷移金属の総和が 1 になるように Co の値を決定し、求めた化学式は、 $\text{LiCo}_{0.9495}\text{Mg}_{0.0504}\text{Al}_{0.0001}\text{Na}_{0.001}\text{O}_2$ となる。

【0033】

次いで、この正極活物質を用いたこと以外、実施例 1 と同様にして、本発明の電池 4 A を作製した。

《実施例 5》

前駆体として $\text{Co}_{0.9495}\text{Mg}_{0.05}\text{Al}_{0.0005}(\text{OH})_2$ からなる水酸化物を合成し、この前駆体と炭酸リチウムと炭酸ナトリウムを、リチウムとコバルトとマグネシウムとアルミニウムとナトリウムとのモル比が、 $1:0.9495:0.05:0.0005:0.001$ になるように混合したこと以外、実施例 1 と同様の操作を行って、化学式 $\text{Li}(\text{Co}_{0.9495}\text{Mg}_{0.05}\text{Al}_{0.0005}\text{Na}_{0.001})\text{O}_2$ で表される正極活物質を得た。ここで、微量添加した元素と不純物として含まれる元素の総量を正確に知るために ICP 発光分析法を用いて測定した。その結果、Mg は 12500 ppm、Al は 142 ppm、Na は 243 ppm、K は 5 ppm だった。この分析値から中心遷移金属の総和が 1 になるように Co の値を決定し、求めた化学式は、 $\text{LiCo}_{0.9495}\text{Mg}_{0.05}\text{Al}_{0.0005}\text{Na}_{0.001}\text{O}_2$ となる。

【0034】

次いで、この正極活物質を用いたこと以外、実施例 1 と同様にして、本発明の電池 5 A を作製した。

《実施例 6》

前駆体として $\text{Co}_{0.945}\text{Mg}_{0.05}\text{Al}_{0.005}(\text{OH})_2$ からなる水酸化物を合成し、この前駆体と炭酸リチウムと炭酸ナトリウムを、リチウムとコバルトとマグネシウムとアルミニウムとナトリウムとのモル比が、 $1:0.945:0.05$

: 0.005 : 0.001 になるように混合したこと以外、実施例 1 と同様の操作を行って、化学式 $\text{Li}(\text{Co}_{0.945}\text{Mg}_{0.05}\text{Al}_{0.005}\text{Na}_{0.001})\text{O}_2$ で表される正極活物質を得た。ここで、微量添加した元素と不純物として含まれる元素の総量を正確に知るために ICP 発光分析法を用いて測定した。その結果、Mg は 12600 ppm、Al は 1390 ppm、Na は 245 ppm、K は 5 ppm だった。この分析値から中心遷移金属の総和が 1 になるように Co の値を決定し、求めた化学式は、 $\text{LiCo}_{0.9446}\text{Mg}_{0.0504}\text{Al}_{0.005}\text{Na}_{0.001}\text{O}_2$ となる。

【0035】

次いで、この正極活物質を用いたこと以外、実施例 1 と同様にして、本発明の電池 6A を作製した。

《実施例 7》

前駆体として $\text{Co}_{0.94}\text{Mg}_{0.05}\text{Al}_{0.01}(\text{OH})_2$ からなる水酸化物を合成し、この前駆体と炭酸リチウムと炭酸ナトリウムを、リチウムとコバルトとマグネシウムとアルミニウムとナトリウムとのモル比が、1 : 0.94 : 0.05 : 0.01 : 0.001 になるように混合したこと以外、実施例 1 と同様の操作を行って、化学式 $\text{Li}(\text{Co}_{0.94}\text{Mg}_{0.05}\text{Al}_{0.01}\text{Na}_{0.001})\text{O}_2$ で表される正極活物質を得た。ここで、微量添加した元素と不純物として含まれる元素の総量を正確に知るために ICP 発光分析法を用いて測定した。その結果、Mg は 12500 ppm、Al は 2800 ppm、Na は 245 ppm、K は 5 ppm だった。この分析値から中心遷移金属の総和が 1 になるように Co の値を決定し、求めた化学式は、 $\text{LiCo}_{0.9400}\text{Mg}_{0.05}\text{Al}_{0.01}\text{Na}_{0.001}\text{O}_2$ となる。

【0036】

次いで、この正極活物質を用いたこと以外、実施例 1 と同様にして、本発明の電池 7A を作製した。

《実施例 8》

前駆体として $\text{Co}_{0.947}\text{Mg}_{0.05}\text{Al}_{0.003}(\text{OH})_2$ からなる水酸化物を合成し、この前駆体と炭酸リチウムと炭酸ナトリウムを、リチウムとコバルトとマグネシウムとアルミニウムとナトリウムとのモル比が、1 : 0.947 : 0.05

: 0.003 : 0.0002 になるように混合したこと以外、実施例 1 と同様の操作を行って、化学式 $\text{Li}(\text{Co}_{0.947}\text{Mg}_{0.05}\text{Al}_{0.003}\text{Na}_{0.0002})\text{O}_2$ で表される正極活物質を得た。ここで、微量添加した元素と不純物として含まれる元素の総量を正確に知るために ICP 発光分析法を用いて測定した。その結果、Mg は 12490 ppm、Al は 842 ppm、Na は 48 ppm、K は 5 ppm だった。この分析値から中心遷移金属の総和が 1 になるように Co の値を決定し、求めた化学式は、 $\text{LiCo}_{0.9471}\text{Mg}_{0.0499}\text{Al}_{0.003}\text{Na}_{0.0002}\text{O}_2$ となる。

【0037】

次いで、この正極活物質を用いたこと以外、実施例 1 と同様にして、本発明の電池 8A を作製した。

《実施例 9》

前駆体として $\text{Co}_{0.947}\text{Mg}_{0.05}\text{Al}_{0.003}(\text{OH})_2$ からなる水酸化物を合成し、この前駆体と炭酸リチウムと炭酸ナトリウムを、リチウムとコバルトとマグネシウムとアルミニウムとナトリウムとのモル比が、1 : 0.947 : 0.05 : 0.003 : 0.008 になるように混合したこと以外、実施例 1 と同様の操作を行って、化学式 $\text{Li}(\text{Co}_{0.947}\text{Mg}_{0.05}\text{Al}_{0.003}\text{Na}_{0.008})\text{O}_2$ で表される正極活物質を得た。ここで、微量添加した元素と不純物として含まれる元素の総量を正確に知るために ICP 発光分析法を用いて測定した。その結果、Mg は 12510 ppm、Al は 840 ppm、Na は 1900 ppm、K は 6 ppm だった。この分析値から中心遷移金属の総和が 1 になるように Co の値を決定し、求めた化学式は、 $\text{LiCo}_{0.947}\text{Mg}_{0.05}\text{Al}_{0.003}\text{Na}_{0.008}\text{O}_2$ となる。

【0038】

次いで、この正極活物質を用いたこと以外、実施例 1 と同様にして、本発明の電池 9A を作製した。

《実施例 10》

前駆体として $\text{Co}_{0.947}\text{Mg}_{0.05}\text{Al}_{0.003}(\text{OH})_2$ からなる水酸化物を合成し、この前駆体と炭酸リチウムと炭酸カリウムを、リチウムとコバルトとマグネシウムとアルミニウムとカリウムとのモル比が、1 : 0.9447 : 0.05 :

0.003:0.0002になるように混合したこと以外、実施例1と同様の操作を行って、化学式 $\text{Li}(\text{Co}_{0.9447}\text{Mg}_{0.05}\text{Al}_{0.003}\text{K}_{0.0002})\text{O}_2$ で表される正極活物質を得た。ここで、微量添加した元素と不純物として含まれる元素の総量を正確に知るためにICP発光分析法を用いて測定した。その結果、Mgは12520ppm、Alは842ppm、Naは5ppm、Kは80ppmだった。この分析値から中心遷移金属の総和が1になるようにCoの値を決定し、求めた化学式は、 $\text{LiCo}_{0.947}\text{Mg}_{0.05}\text{Al}_{0.003}\text{Na}_{0.0002}\text{O}_2$ となる。

【0039】

次いで、この正極活物質を用いたこと以外、実施例1と同様にして、本発明の電池10Aを作製した。

《実施例11》

前駆体として $\text{Co}_{0.947}\text{Mg}_{0.05}\text{Al}_{0.003}(\text{OH})_2$ からなる水酸化物を合成し、この前駆体と炭酸リチウムと炭酸カリウムを、リチウムとコバルトとマグネシウムとアルミニウムとカリウムとのモル比が、1:0.947:0.05:0.003:0.008になるように混合したこと以外、実施例1と同様の操作を行って、化学式 $\text{Li}(\text{Co}_{0.947}\text{Mg}_{0.05}\text{Al}_{0.003}\text{K}_{0.008})\text{O}_2$ で表される正極活物質を得た。ここで、微量添加した元素と不純物として含まれる元素の総量を正確に知るためにICP発光分析法を用いて測定した。その結果、Mgは12500ppm、Alは842ppm、Naは6ppm、Kは3230ppmだった。この分析値から中心遷移金属の総和が1になるようにCoの値を決定し、求めた化学式は、 $\text{LiCo}_{0.947}\text{Mg}_{0.05}\text{Al}_{0.003}\text{Na}_{0.008}\text{O}_2$ となる。

【0040】

次いで、この正極活物質を用いたこと以外、実施例1と同様にして、本発明の電池11Aを作製した。

《実施例12》

正極の結着剤であるPVdFの分子量を150000にしたこと以外、実施例1と同様にして、本発明の電池12Aを作製した。

《実施例13》

正極の結着剤であるPVdFの分子量を100000にしたこと以外、実施例

1と同様にして、比較例の電池13Aを作製した。

《実施例14》

正極の結着剤であるPVdFの分子量を400000にしたこと以外、実施例1と同様にして、比較例の電池14Aを作製した。

《比較例1》

前駆体として $\text{Co}_{0.997}\text{Al}_{0.003}(\text{OH})_2$ からなる水酸化物を合成し、この前駆体と炭酸リチウムと炭酸ナトリウムを、リチウムとコバルトとアルミニウムとナトリウムとのモル比が、 $1:0.997:0.003:0.001$ になるように混合したこと以外、実施例1と同様の操作を行って、化学式 $\text{Li}(\text{Co}_{0.997}\text{Al}_{0.003}\text{Na}_{0.001})\text{O}_2$ で表される正極活物質を得た。ここで、微量添加した元素と不純物として含まれる元素の総量を正確に知るためにICP発光分析法を用いて測定した。その結果、Mgは6ppm、Alは842ppm、Naは241ppm、Kは5ppmだった。この分析値から中心遷移金属の総和が1になるようにCoの値を決定し、求めた化学式は、 $\text{LiCo}_{0.997}\text{Al}_{0.003}\text{Na}_{0.001}\text{O}_2$ となる。

【0041】

次いで、この正極活物質を用いたこと以外、実施例1と同様にして、比較例の電池1Bを作製した。

《比較例2》

前駆体として $\text{Co}_{0.797}\text{Mg}_{0.2}\text{Al}_{0.003}(\text{OH})_2$ からなる水酸化物を合成し、この前駆体と炭酸リチウムと炭酸ナトリウムを、リチウムとコバルトとマグネシウムとアルミニウムとナトリウムとのモル比が、 $1:0.797:0.2:0.003:0.001$ になるように混合したこと以外、実施例1と同様の操作を行って、化学式 $\text{Li}(\text{Co}_{0.797}\text{Mg}_{0.2}\text{Al}_{0.003}\text{Na}_{0.001})\text{O}_2$ で表される正極活物質を得た。ここで、微量添加した元素と不純物として含まれる元素の総量を正確に知るためにICP発光分析法を用いて測定した。その結果、Mgは5000ppm、Alは841ppm、Naは243ppm、Kは6ppmだった。この分析値から中心遷移金属の総和が1になるようにCoの値を決定し、求めた化学式は、 $\text{LiCo}_{0.7972}\text{Mg}_{0.1998}\text{Al}_{0.003}\text{Na}_{0.001}\text{O}_2$ となる。

【0042】

次いで、この正極活物質を用いたこと以外、実施例1と同様にして、比較例の電池2Bを作製した。

《比較例3》

前駆体として $\text{Co}_{0.95}\text{Mg}_{0.05}(\text{OH})_2$ からなる水酸化物を合成し、この前駆体と炭酸リチウムと炭酸ナトリウムを、リチウムとコバルトとマグネシウムとナトリウムとのモル比が、 $1:0.95:0.05:0.001$ になるように混合したこと以外、実施例1と同様の操作を行って、化学式 $\text{Li}(\text{Co}_{0.95}\text{Mg}_{0.05}\text{Na}_{0.001})\text{O}_2$ で表される正極活物質を得た。ここで、微量添加した元素と不純物として含まれる元素の総量を正確に知るためにICP発光分析法を用いて測定した。その結果、Mgは 12500 ppm 、Alは 4 ppm 、Naは 240 ppm 、Kは 5 ppm だった。この分析値から中心遷移金属の総和が1になるようにCoの値を決定し、求めた化学式は、 $\text{LiCo}_{0.95}\text{Mg}_{0.05}\text{Na}_{0.001}\text{O}_2$ となる。

【0043】

次いで、この正極活物質を用いたこと以外、実施例1と同様にして、比較例の電池3Bを作製した。

《比較例4》

前駆体として $\text{Co}_{0.9}\text{Mg}_{0.05}\text{Al}_{0.05}(\text{OH})_2$ からなる水酸化物を合成し、この前駆体と炭酸リチウムと炭酸ナトリウムを、リチウムとコバルトとマグネシウムとアルミニウムとナトリウムとのモル比が、 $1:0.9:0.05:0.05:0.001$ になるように混合したこと以外、実施例1と同様の操作を行って、化学式 $\text{Li}(\text{Co}_{0.9}\text{Mg}_{0.05}\text{Al}_{0.05}\text{Na}_{0.001})\text{O}_2$ で表される正極活物質を得た。ここで、微量添加した元素と不純物として含まれる元素の総量を正確に知るためにICP発光分析法を用いて測定した。その結果、Mgは 12510 ppm 、Alは 13900 ppm 、Naは 244 ppm 、Kは 5 ppm だった。この分析値から中心遷移金属の総和が1になるようにCoの値を決定し、求めた化学式は、 $\text{LiCo}_{0.9}\text{Mg}_{0.05}\text{Al}_{0.05}\text{Na}_{0.001}\text{O}_2$ となる。

【0044】

次いで、この正極活物質を用いたこと以外、実施例 1 と同様にして、比較例の電池 4 B を作製した。

《比較例 5》

前駆体として $\text{Co}_{0.947}\text{Mg}_{0.05}\text{Al}_{0.003}(\text{OH})_2$ からなる水酸化物を合成し、この前駆体と炭酸リチウムと炭酸ナトリウムを、リチウムとコバルトとマグネシウムとアルミニウムとナトリウムとのモル比が、 $1:0.947:0.05:0.003$ になるように混合したこと以外、実施例 1 と同様の操作を行って、化学式 $\text{Li}(\text{Co}_{0.947}\text{Mg}_{0.05}\text{Al}_{0.003})\text{O}_2$ で表される正極活物質を得た。ここで、微量添加した元素と不純物として含まれる元素の総量を正確に知るために ICP 発光分析法を用いて測定した。その結果、Mg は 12510 ppm 、Al は 842 ppm 、Na は 5 ppm 、K は 5 ppm だった。この分析値から中心遷移金属の総和が 1 になるように Co の値を決定し、求めた化学式は、 $\text{LiCo}_{0.947}\text{Mg}_{0.05}\text{Al}_{0.003}\text{O}_2$ となる。

【0045】

次いで、この正極活物質を用いたこと以外、実施例 1 と同様にして、比較例の電池 5 B を作製した。

《比較例 6》

前駆体として $\text{Co}_{0.947}\text{Mg}_{0.05}\text{Al}_{0.003}(\text{OH})_2$ からなる水酸化物を合成し、この前駆体と炭酸リチウムと炭酸ナトリウムを、リチウムとコバルトとマグネシウムとアルミニウムとナトリウムとのモル比が、 $1:0.947:0.05:0.003:0.0001$ になるように混合したこと以外、実施例 1 と同様の操作を行って、化学式 $\text{Li}(\text{Co}_{0.947}\text{Mg}_{0.05}\text{Al}_{0.003}\text{Na}_{0.0001})\text{O}_2$ で表される正極活物質を得た。ここで、微量添加した元素と不純物として含まれる元素の総量を正確に知るために ICP 発光分析法を用いて測定した。その結果、Mg は 12490 ppm 、Al は 841 ppm 、Na は 24 ppm 、K は 5 ppm だった。この分析値から中心遷移金属の総和が 1 になるように Co の値を決定し、求めた化学式は、 $\text{LiCo}_{0.947}\text{Mg}_{0.05}\text{Al}_{0.003}\text{Na}_{0.0001}\text{O}_2$ となる。

【0046】

次いで、この正極活物質を用いたこと以外、実施例 1 と同様にして、比較例の

電池 6 B を作製した。

《比較例 7》

前駆体として $\text{Co}_{0.947}\text{Mg}_{0.05}\text{Al}_{0.003}(\text{OH})_2$ からなる水酸化物を合成し、この前駆体と炭酸リチウムと炭酸ナトリウムを、リチウムとコバルトとマグネシウムとアルミニウムとナトリウムとのモル比が、 $1:0.947:0.05:0.003:0.01$ になるように混合したこと以外、実施例 1 と同様の操作を行って、化学式 $\text{Li}(\text{Co}_{0.947}\text{Mg}_{0.05}\text{Al}_{0.003}\text{Na}_{0.01})\text{O}_2$ で表される正極活物質を得た。ここで、微量添加した元素と不純物として含まれる元素の総量を正確に知るために ICP 発光分析法を用いて測定した。その結果、Mg は

12500 ppm、Al は 840 ppm、Na は 2380 ppm、K は 5 ppm だった。この分析値から中心遷移金属の総和が 1 になるように Co の値を決定し、求めた化学式は、 $\text{LiCo}_{0.947}\text{Mg}_{0.05}\text{Al}_{0.003}\text{Na}_{0.0101}\text{O}_2$ となる。

【0047】

次いで、この正極活物質を用いたこと以外、実施例 1 と同様にして、比較例の電池 7 B を作製した。

《比較例 8》

0.947 mol/l の濃度の硫酸コバルトを含み、 0.05 mol/l の濃度の純度 99.999% の硫酸マグネシウムを含み、 0.003 mol/l の濃度の純度 99.999% の硫酸アルミニウムを含む水溶液をビュレットを用い、反応槽に連続供給し、活物質の前駆体を合成した。その結果、 $\text{Co}_{0.947}\text{Mg}_{0.05}\text{Al}_{0.003}(\text{OH})_2$ からなる水酸化物を得た。なお、材料の調整には、小数点以下 4 桁の精度を持つ電子天秤を用いた。この前駆体と純度 99.999% 炭酸リチウムと 0.0001 mol/l の濃度の炭酸カリウムを、リチウムとコバルトとマグネシウムとアルミニウムとカリウムのモル比が、 $1:0.947:0.05:0.003:0.0001$ になるように混合し、混合物を 600°C で 10 時間仮焼成し、粉碎した。次いで、粉碎された焼成物を 900°C で再度 10 時間焼成し、粉碎、分級し、化学式 $\text{Li}(\text{Co}_{0.947}\text{Mg}_{0.05}\text{Al}_{0.003}\text{K}_{0.0001})\text{O}_2$ で表される正極活物質を得た。ここで、微量添加し

た元素と不純物として含まれる元素の総量を正確に知るために ICP 発光分析法を用いて測定した。その結果、Mg は 12500 ppm、Al は 838 ppm、Na は 5 ppm、K は 40 ppm だった。この分析値から中心遷移金属の総和が 1 になるように Co の値を決定し、求めた化学式は、 $\text{LiCo}_{0.947}\text{Mg}_{0.05}\text{Al}_{0.003}\text{K}_{0.0001}\text{O}_2$ となる。

【0048】

次いで、この正極活物質を用いたこと以外、実施例 1 と同様にして、比較例の電池 8B を作製した。

《比較例 9》

前駆体として $\text{Co}_{0.947}\text{Mg}_{0.05}\text{Al}_{0.003}(\text{OH})_2$ からなる水酸化物を合成し、この前駆体と炭酸リチウムと炭酸カリウムを、リチウムとコバルトとマグネシウムとアルミニウムとカリウムとのモル比が、 $1:0.947:0.05:0.003:0.01$ になるように混合したこと以外、実施例 1 と同様の操作を行って、化学式 $\text{Li}(\text{Co}_{0.947}\text{Mg}_{0.05}\text{Al}_{0.003}\text{K}_{0.01})\text{O}_2$ で表される正極活物質を得た。ここで、微量添加した元素と不純物として含まれる元素の総量を正確に知るために ICP 発光分析法を用いて測定した。その結果、Mg は 12510 ppm、Al は 839 ppm、Na は 5 ppm、K は 4000 ppm だった。この分析値から中心遷移金属の総和が 1 になるように Co の値を決定し、求めた化学式は、 $\text{LiCo}_{0.947}\text{Mg}_{0.05}\text{Al}_{0.003}\text{K}_{0.0099}\text{O}_2$ となる。

【0049】

次いで、この正極活物質を用いたこと以外、実施例 1 と同様にして、比較例の電池 9B を作製した。

【0050】

実施例 1～12 及び比較例 1～10 で作製した電池の正極活物質の仕込み量より求めた化学式と分析値より求めた化学式を（表 1）と（表 3）にまとめて示す。

<電池の評価>

実施例 1～12 及び比較例 1～10 で作製した電池について、充放電サイクル特性と高温保存特性の比較を行った。また、初期レート特性の比較も行った。

(i) 充放電サイクル特性

充電電圧 4.20 V、充電最大電流 680 mA h の条件で、電池を 2 時間定電圧充電した後、放電電流 680 mA h、放電終止電圧 2.75 V の定電流放電を、20℃環境下で繰り返し行った。1 サイクル目の放電容量を 100 とした場合の 500 サイクル目の放電容量の割合を、容量維持率 A として (表 2) および (表 4) に示す。

(ii) 高温保存特性

充電電圧 4.20 V、充電最大電流 680 mA h の条件で、電池を 2 時間定電圧充電した後、放電電流 680 mA h、放電終止電圧 2.75 V の定電流放電を、20℃環境下で 2 サイクル行い、2 サイクル目の充放電容量を確認した。その後、充電状態の電池を 85℃で 3 日間保存した。保存後の電池を再び 20℃で、上記と同一条件で 2 サイクル充放電し、高温保存後の容量維持率 B を求めた。保存前の放電容量を 100 とした場合の高温保存後 2 サイクル目の放電容量の割合を、容量維持率 B として、(表 2) および (表 4) に示す。

(iii) 初期レート特性

充電電圧 4.20 V、充電最大電流 136 mA h の条件で、電池を 2 時間定電圧充電した後、放電電流 136 mA h、放電終止電圧 2.75 V の定電流放電を、20℃環境下で行い、充放電容量を確認した。その後、充電電圧 4.20 V、充電最大電流 1360 mA h の条件で、電池を 2 時間定電圧充電した後、放電電流 1360 mA h、放電終止電圧 2.75 V の定電流放電を、20℃環境下で行い、充放電容量を確認した。放電電流 136 mA h の放電容量を 100 とした場合の放電電流 1360 mA h の放電容量の割合を、初期レート特性として、(表 2) および (表 4) に示す

【0051】

【表 1】

電池 番号	正極活物質組成式	
	(仕込み量より求めた化学式)	(分析値より求めた化学式)
1A	$\text{LiCo}_{0.9470}\text{Mg}_{0.0500}\text{Al}_{0.0030}\text{Na}_{0.0010}\text{O}_2$	$\text{LiCo}_{0.9470}\text{Mg}_{0.0500}\text{Al}_{0.0030}\text{Na}_{0.0010}\text{O}_2$
2A	$\text{LiCo}_{0.9820}\text{Mg}_{0.0050}\text{Al}_{0.0030}\text{Na}_{0.0010}\text{O}_2$	$\text{LiCo}_{0.9820}\text{Mg}_{0.0050}\text{Al}_{0.0030}\text{Na}_{0.0010}\text{O}_2$
3A	$\text{LiCo}_{0.8470}\text{Mg}_{0.1500}\text{Al}_{0.0030}\text{Na}_{0.0010}\text{O}_2$	$\text{LiCo}_{0.8471}\text{Mg}_{0.1499}\text{Al}_{0.0030}\text{Na}_{0.0010}\text{O}_2$
4A	$\text{LiCo}_{0.9499}\text{Mg}_{0.0500}\text{Al}_{0.0001}\text{Na}_{0.0010}\text{O}_2$	$\text{LiCo}_{0.9495}\text{Mg}_{0.0504}\text{Al}_{0.0001}\text{Na}_{0.0010}\text{O}_2$
5A	$\text{LiCo}_{0.9495}\text{Mg}_{0.0500}\text{Al}_{0.0005}\text{Na}_{0.0010}\text{O}_2$	$\text{LiCo}_{0.9495}\text{Mg}_{0.0500}\text{Al}_{0.0005}\text{Na}_{0.0010}\text{O}_2$
6A	$\text{LiCo}_{0.9450}\text{Mg}_{0.0500}\text{Al}_{0.0050}\text{Na}_{0.0010}\text{O}_2$	$\text{LiCo}_{0.9446}\text{Mg}_{0.0504}\text{Al}_{0.0050}\text{Na}_{0.0010}\text{O}_2$
7A	$\text{LiCo}_{0.9400}\text{Mg}_{0.0500}\text{Al}_{0.0100}\text{Na}_{0.0010}\text{O}_2$	$\text{LiCo}_{0.9400}\text{Mg}_{0.0500}\text{Al}_{0.0100}\text{Na}_{0.0010}\text{O}_2$
8A	$\text{LiCo}_{0.9470}\text{Mg}_{0.0500}\text{Al}_{0.0030}\text{Na}_{0.0002}\text{O}_2$	$\text{LiCo}_{0.9471}\text{Mg}_{0.0499}\text{Al}_{0.0030}\text{Na}_{0.0002}\text{O}_2$
9A	$\text{LiCo}_{0.9470}\text{Mg}_{0.0500}\text{Al}_{0.0030}\text{Na}_{0.0080}\text{O}_2$	$\text{LiCo}_{0.9470}\text{Mg}_{0.0500}\text{Al}_{0.0030}\text{Na}_{0.0080}\text{O}_2$
10A	$\text{LiCo}_{0.9470}\text{Mg}_{0.0500}\text{Al}_{0.0030}\text{K}_{0.0002}\text{O}_2$	$\text{LiCo}_{0.9470}\text{Mg}_{0.0500}\text{Al}_{0.0030}\text{K}_{0.0002}\text{O}_2$
11A	$\text{LiCo}_{0.9470}\text{Mg}_{0.0500}\text{Al}_{0.0030}\text{K}_{0.0080}\text{O}_2$	$\text{LiCo}_{0.9470}\text{Mg}_{0.0500}\text{Al}_{0.0030}\text{K}_{0.0080}\text{O}_2$
12A	$\text{LiCo}_{0.9470}\text{Mg}_{0.0500}\text{Al}_{0.0030}\text{Na}_{0.0010}\text{O}_2$	$\text{LiCo}_{0.9470}\text{Mg}_{0.0500}\text{Al}_{0.0030}\text{Na}_{0.0010}\text{O}_2$
13A	$\text{LiCo}_{0.9470}\text{Mg}_{0.0500}\text{Al}_{0.0030}\text{Na}_{0.0010}\text{O}_2$	$\text{LiCo}_{0.9470}\text{Mg}_{0.0500}\text{Al}_{0.0030}\text{Na}_{0.0010}\text{O}_2$
14A	$\text{LiCo}_{0.9470}\text{Mg}_{0.0500}\text{Al}_{0.0030}\text{Na}_{0.0010}\text{O}_2$	$\text{LiCo}_{0.9470}\text{Mg}_{0.0500}\text{Al}_{0.0030}\text{Na}_{0.0010}\text{O}_2$

【0052】

【表 2】

電池 番号	PVdF 分子量	容量維持率[%]		保存後 電池膨れ[mm]	正極利用率 [mAh/g]	初期レート特性 [%]
1A	350000	89	93	0.71	138.4	92
2A	350000	86	94	0.52	136.2	92
3A	350000	89	94	0.85	135.1	93
4A	350000	90	93	0.72	139.4	93
5A	350000	88	94	0.69	138.9	92
6A	350000	89	95	0.75	137.6	92
7A	350000	89	95	0.87	136.3	92
8A	350000	89	96	0.77	138.7	92
9A	350000	88	94	0.78	133.3	92
10A	350000	88	95	0.77	137.6	92
11A	350000	87	94	0.78	131.8	93
12A	150000	88	93	0.58	136.0	93
13A	100000	84	92	0.62	136.0	93
14A	400000	87	94	0.45	136.0	89

【0053】

【表3】

電池	正極活物質	
番号	(仕込み量より求めた化学式)	(分析値より求めた化学式)
1B	$\text{LiCo}_{0.9970}\text{Al}_{0.0030}\text{Na}_{0.0010}\text{O}_2$	$\text{LiCo}_{0.9970}\text{Al}_{0.0030}\text{Na}_{0.0010}\text{O}_2$
2B	$\text{LiCo}_{0.7970}\text{Mg}_{0.2000}\text{Al}_{0.0030}\text{Na}_{0.0010}\text{O}_2$	$\text{LiCo}_{0.7972}\text{Mg}_{0.1998}\text{Al}_{0.0030}\text{Na}_{0.0010}\text{O}_2$
3B	$\text{LiCo}_{0.9500}\text{Mg}_{0.0500}\text{Na}_{0.0010}\text{O}_2$	$\text{LiCo}_{0.9500}\text{Mg}_{0.0500}\text{Na}_{0.0010}\text{O}_2$
4B	$\text{LiCo}_{0.9000}\text{Mg}_{0.0500}\text{Al}_{0.0500}\text{Na}_{0.0010}\text{O}_2$	$\text{LiCo}_{0.9000}\text{Mg}_{0.0500}\text{Al}_{0.0500}\text{Na}_{0.0010}\text{O}_2$
5B	$\text{LiCo}_{0.9470}\text{Mg}_{0.0500}\text{Al}_{0.0030}\text{O}_2$	$\text{LiCo}_{0.9470}\text{Mg}_{0.0500}\text{Al}_{0.0030}\text{O}_2$
6B	$\text{LiCo}_{0.9470}\text{Mg}_{0.0500}\text{Al}_{0.0030}\text{Na}_{0.0001}\text{O}_2$	$\text{LiCo}_{0.9470}\text{Mg}_{0.0500}\text{Al}_{0.0030}\text{Na}_{0.0001}\text{O}_2$
7B	$\text{LiCo}_{0.9470}\text{Mg}_{0.0500}\text{Al}_{0.0030}\text{Na}_{0.0100}\text{O}_2$	$\text{LiCo}_{0.9470}\text{Mg}_{0.0500}\text{Al}_{0.0030}\text{Na}_{0.0101}\text{O}_2$
8B	$\text{LiCo}_{0.9470}\text{Mg}_{0.0500}\text{Al}_{0.0030}\text{K}_{0.0001}\text{O}_2$	$\text{LiCo}_{0.9470}\text{Mg}_{0.0500}\text{Al}_{0.0030}\text{K}_{0.0001}\text{O}_2$
9B	$\text{LiCo}_{0.9470}\text{Mg}_{0.0500}\text{Al}_{0.0030}\text{K}_{0.0100}\text{O}_2$	$\text{LiCo}_{0.9470}\text{Mg}_{0.0500}\text{Al}_{0.0030}\text{K}_{0.0099}\text{O}_2$

【0054】

【表 4】

電池	PVdF	容量維持率[%]		保存後	正極利用率	初期レート特性
番号	分子量	A	B	電池膨れ[mm]	[mAh/g]	[%]
1B	350000	75	92	0.45	136.0	92
2B	350000	88	94	1.15	134.7	93
3B	350000	80	95	0.70	139.4	92
4B	350000	88	94	0.95	125.5	93
5B	350000	89	79	0.81	139.3	93
6B	350000	87	92	0.75	139.3	92
7B	350000	89	92	0.80	124.3	92
8B	350000	88	92	0.76	138.2	93
9B	350000	90	93	0.79	122.4	92

【0055】

(表1) から (表4) から以下のことが明らかである。

【0056】

実施例1の電池1Aと電池特性と比較例1, 3, 5の電池1B、3B、5Bの電池特性との比較により、マグネシウム、アルミニウム、ナトリウムをそれぞれ適量添加する事によって、サイクル特性（容量維持率A）、保存特性（容量維持率B、電池厚み変化）ともに良好な結果を得る事ができた。

【0057】

実施例1、2、3の電池1A、2A、3Aの電池特性と比較例1、2の電池1B、2Bの電池特性の比較より、マグネシウムを添加しない比較例1の電池1B以外は、良好なサイクル特性が得られた。しかし、マグネシウムの添加量が過多の比較例2の電池2Bは、正極の利用率も低下し、高温保存後の電池厚み変化も1mmを超えた。したがって、マグネシウムの添加量は0.005～0.15の範囲が最適である。

【0058】

実施例 4～7 の電池 4 A～7 A の電池特性と比較例 3, 4 の電池 3 B、4 B の電池特性の比較より、アルミニウムを添加しない比較例 3 の電池 3 B 以外は、良好なサイクル特性が得られた。しかし、アルミニウムの添加量が過多の比較例 4 の電池 4 B は、正極の利用率が約 10% も低下した。したがって、アルミニウムの添加量は 0.00005～0.01 の範囲が最適である。

【0059】

実施例 8、9 の電池 8 A、9 A の電池特性と比較例 5、6、7 の比較により、ナトリウムを添加しない比較例 5 の 5 B 以外は、良好な保存特性が得られた。しかし、ナトリウムの添加量が微量の比較例 6 の電池 6 B では、保存特性は向上せず、ナトリウムの添加量が過多の比較例 7 の電池 7 B は、正極の利用率が約 11% も低下した。したがって、ナトリウムの添加量は 0.0002～0.008 の範囲が最適である。

【0060】

実施例 10、11 の電池 10 A、電池 11 A の電池特性と比較例 5、8、9 の比較により、カリウムを添加しない実施例 5 の 5 A 以外は、良好な保存特性が得られた。しかし、カリウムの添加量が微量の比較例 8 の電池 8 B では、保存特性は向上せず、カリウムの添加量が過多の比較例 9 の電池 9 B は、正極の利用率が約 12% も低下した。したがって、カリウムの添加量は 0.0002～0.008 の範囲が最適である。

【0061】

実施例 1、12 の電池と、比較例 10、11 の電池との比較より、正極に含有される結着剤の PVdF の分子量を 150000～350000 にすることにより、初期レート特性とサイクル特性の両方が向上することが解る。結着剤の分子量が大きすぎる比較例 11 の電池 11 B は、初期レート特性が低かった。分子量が小さすぎる比較例 10 の電池 10 B は、極板強度が弱く、不可特性も低く、サイクル特性も低かった。

【0062】

【発明の効果】

本発明のリチウムイオン二次電池は、高純度の原料を用い、Na, K の添加量

を制御したリチウム含有複合酸化物を正極活物質として用いることで、高温保存後の特性に優れ、充放電サイクル特性と安全性にも優れたリチウムイオン二次電池を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【図 1】

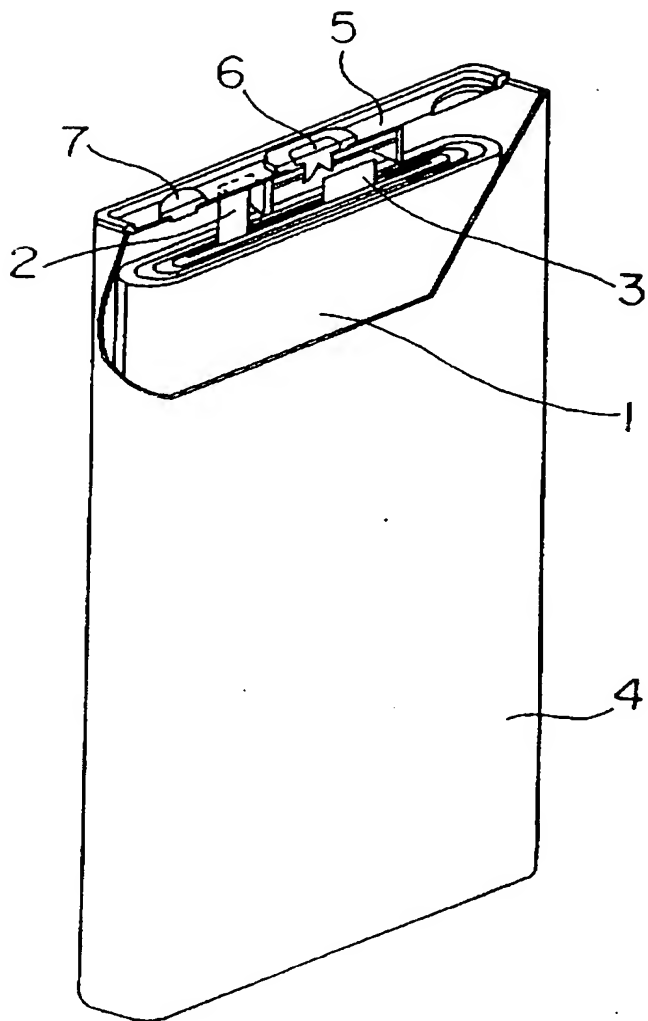
本発明の一実施例の角型リチウムイオン二次電池の斜視図（一部切り欠き図）

【符号の説明】

- 1 極板群
- 2 正極リード
- 3 負極リード
- 4 電池ケース
- 5 封口板
- 6 負極端子
- 7 注入口

【書類名】 図面

【図 1】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 高温保存後の電池特性に優れたリチウム-遷移金属複合酸化物を正極活物質とする非水電解二次電池を提供することを目的とする。

【解決手段】 正極活物質として高純度の原料を用い Na 、 K の添加量を制御して、合成した化学式 $\text{Li}_a(\text{Co}_{1-x-y}\text{Mg}_x\text{Al}_y)_b\text{M}_z\text{O}_c$ (M は Na 、 K より選ばれる少なくとも 1 種の元素である。また、 $0 \leq a \leq 1.05$ であり、 $0.005 \leq x \leq 0.15$ であり、 $0.001 \leq y \leq 0.01$ であり、 $0.0002 \leq z \leq 0.008$ であり、 $0.85 \leq b \leq 1.1$ であり、 $1.8 \leq c \leq 2.1$ である。) で表される化合物を有する。

【選択図】 図 1

特願 2 0 0 3 - 0 3 3 3 7 4

出 願 人 履 歷 情 報

識別番号

[0 0 0 0 0 5 8 2 1]

1. 変更年月日

1 9 9 0 年 8 月 2 8 日

[変更理由]

新規登録

住 所

大阪府門真市大字門真 1 0 0 6 番地

氏 名

松下電器産業株式会社